

Лабораторный отчет

Контроль качества сырья,
клинкера и готового продукта
в цементном производстве.





На сегодняшний день цемент заслуженно считается базовым материалом, на котором держится современная строительная отрасль. Существует множество разновидностей цемента в зависимости от типа клинкера, назначения цемента, минералогического состава и других критериев. И в каждом отдельном случае на всех этапах производства цемента требуется его непрерывный контроль качества.

Одной из задач контроля качества при цементном производстве является определение точного минералогического состава клинкера, сырьевой муки и непосредственно цемента.

Например, клинкер характеризуется следующими основными минералами, отвечающими за свойства цемента:

C_3S (полное обозначение $3CaO \cdot SiO_2$) — алит или трехкальциевый силикат;

C_2S (полное обозначение $2CaO \cdot SiO_2$) — белит или двухкальциевый силикат;

C_3A (полное обозначение $3CaO \cdot Al_2O_3$) — трехкальциевый алюминат;

C_4AF (полное обозначение $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) — четырехкальцевый алюмоферрит.

Чем больше содержание алита, тем труднее идет обжиг, тем выше должна быть его температура. Повышение содержания C_3A и особенно C_4AF облегчает спекание клинкера, улучшает образование обмазки. Содержание минералов в клинкере влияет и на производительность цементных мельниц. С увеличением количества C_3S размалываемость его улучшается, а с увеличением содержания C_2S ухудшается, что объясняется меньшей твердостью алита и большей его хрупкостью. Труднее измельчаются клинкеры с повышенным содержанием алюмоферритов и клинкерного стекла.

Знание содержания в клинкере важнейших минералов позволяет достаточно точно прогнозировать свойства портландцемента: скорость набора прочности при различных условиях твердения, стойкость в пресных и минерализованных водах, тепловыделение при твердении и др. Это позволяет в зависимости от вида сооружения и условий его эксплуатации подобрать цемент соответствующего минералогического состава.

При правильно рассчитанной и тщательно подготовленной и обожженной сырьевой смеси клинкер не должен содержать свободного оксида кальция CaO (допускается менее 1%) и оксида магния MgO (допускается менее 5%), так как это может привести к растрескиванию уже затвердевшего бетона.

К клинкеру для замедления схватывания цемента добавляют небольшое количество гипсовых минералов (до 3 %). Для улучшения некоторых свойств и снижения стоимости портландцемента допускается введение минеральных добавок.

В качестве микропримесей в клинкерах и цементах могут встречаться кальцит CaCO_3 , доломит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$, кварц SiO_2 , полевые шпаты KAlSi_3O_8 и плагиоклазы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и другие.

Метод рентгеновской дифракции в цементной минералогии.

Метод рентгеновской дифракции является самым экспрессным и надежным неразрушающим методом определения минералогического состава. Он позволяет не только определить основные компоненты клинкеров и цементов, но и диагностировать микропримеси, в том числе нежелательные, каковой, например, является свободная известь. Кроме того, данный метод позволяет выделить различные полиморфные модификации отдельных фаз, например, кубическую и ромбическую для трехкальциевого алюмината, что невозможно сделать расчетным методом.

Описание процесса измерения и обработки данных.

Данный лабораторный отчет демонстрирует аналитические возможности рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 при проведении качественного и количественного рентгенофазового анализа порошковых образцов, предоставленных различными цементными заводами.

Измерения образцов проводили в лаборатории рентгеновских дифрактометров и методов АО «ИЦ «Буревестник».

Аппаратура, применявшаяся для измерений.

Рентгеновский дифрактометр ДРОН-8 с рентгеновской трубкой 2.5 БСВ-27 Cu, оснащенный системой быстрой регистрации с линейным стриповым позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1K.

Пробоподготовка.

Порошковые образцы запрессовывали в низкофоновые кюветы из монокристаллического кремния (911). Поверхность образца выравнивали с бортиками кюветы.

Условия измерения образцов.

Высоковольтный режим работы трубки – 40 кВ, 20 мА;

Метод сканирования - Θ - Θ ;

Режимы сканирования - дискретный;

Диапазон сканирования: 2Θ – 10-65 град.;

Шаг сканирования – 0.05-2 град.;

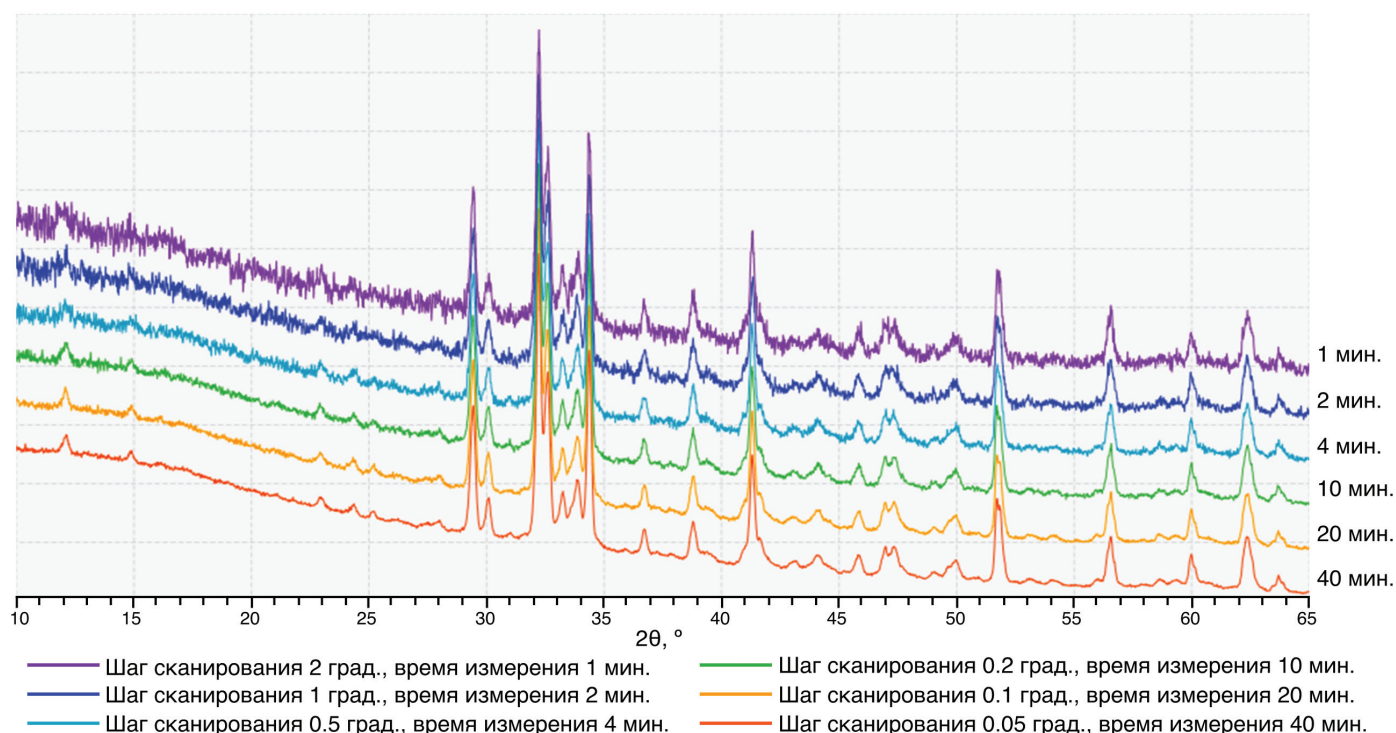
Экспозиция – 1 сек в точке;

Количество активных стрипов детектора – 1000;

Вращение образца в собственной плоскости – включено;

Время измерения спектров составляло от 1 до 40 мин в зависимости от шага сканирования.

Рис. 1 Рентгенограммы клинкера, измеренные в интервале углов 2Θ от 10 до 65 град. с различным шагом сканирования за различное время



Рентгенограммы, измеренные за 1-5 мин пригодны для идентификации основных минеральных компонентов при качественном фазовом анализе. Для идентификации микропримесей и количественного анализа минерального состава требуется измерение не менее 20 мин. Для количественного анализа методом Ритвельда необходимо измерение не менее 40 мин.

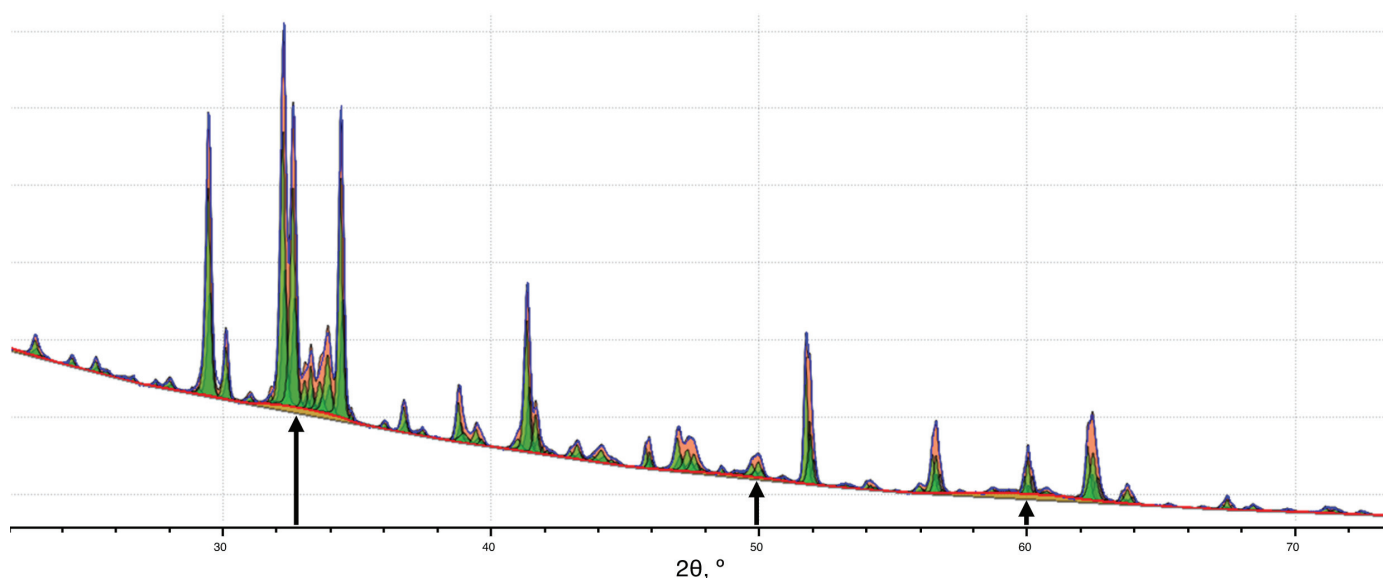
Предварительная обработка измеренных данных.

Рентгенограммы, полученные в цифровом виде, обрабатывались в программе DrWin (разработка АО «ИЦ «Буревестник»).

Проводились следующие процедуры:

- аппроксимация фона (полиномом n -ной степени либо пользовательской кривой);
- разделение $K\alpha$ -дуплетов;
- определение угловых положений максимумов;
- аппроксимация профилей рефлексов функции псевдо-Войта (для всего массива и индивидуально для каждого пика);
- расчет линейных и интегральных интенсивностей рефлексов;
- расчет ПШПВ рефлексов;
- расчет концентрации аморфной фазы.

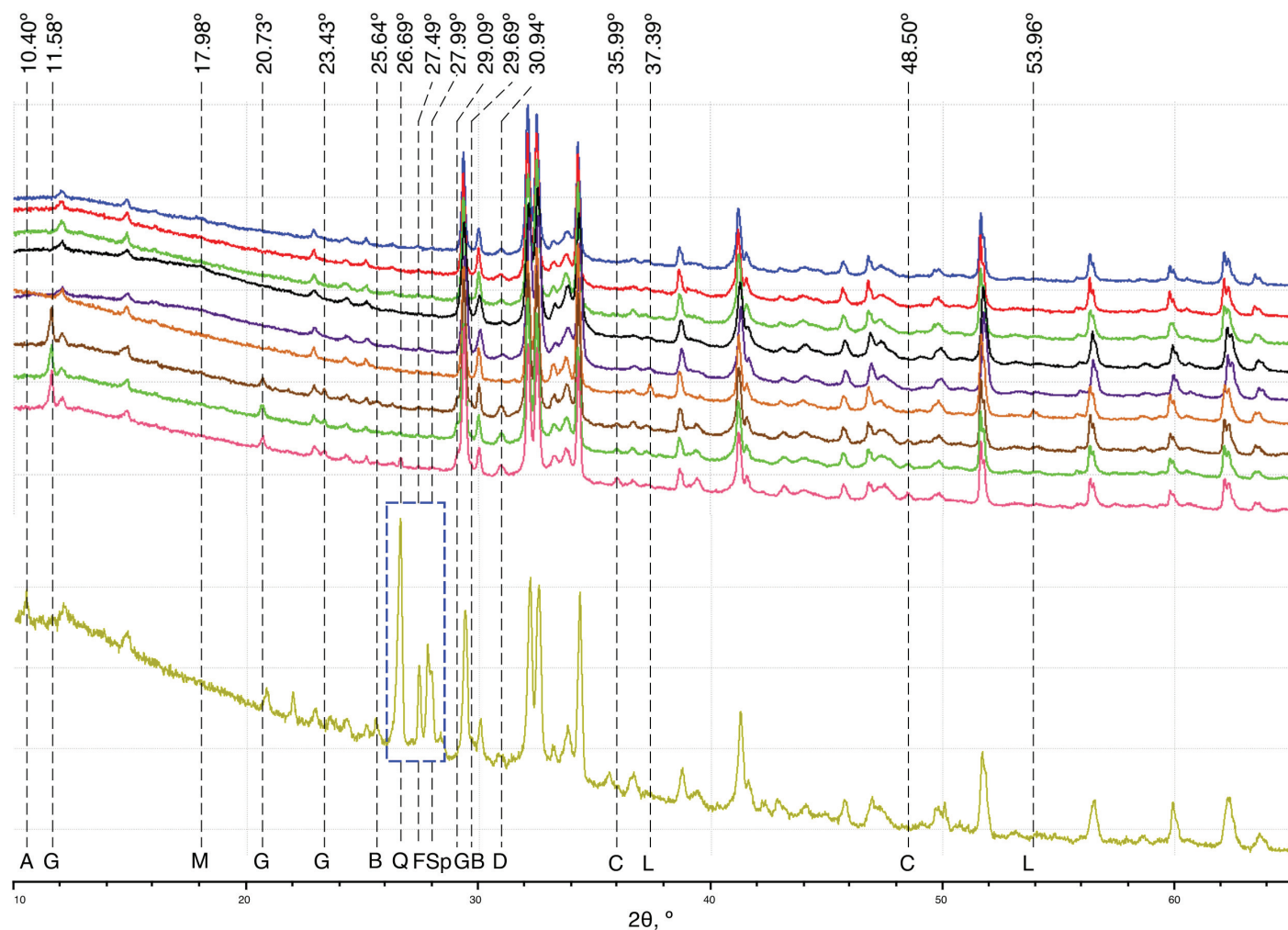
Рис. 2 Предварительная обработка рентгенограммы цемента, содержащей 5 % аморфной фазы (показана стрелками)



Качественный и полуколичественный фазовый анализ методом корундовых чисел (RIR).

Табличные данные, полученные при обработке, использовали для качественного анализа материалов по базе порошковых данных PDF-2 при помощи программного комплекса Retrieve&Search-Match. При наличии в картотеке корундовых чисел для компонентов смеси можно полуколичественно оценить их концентрацию с точностью 2-3 масс. %.

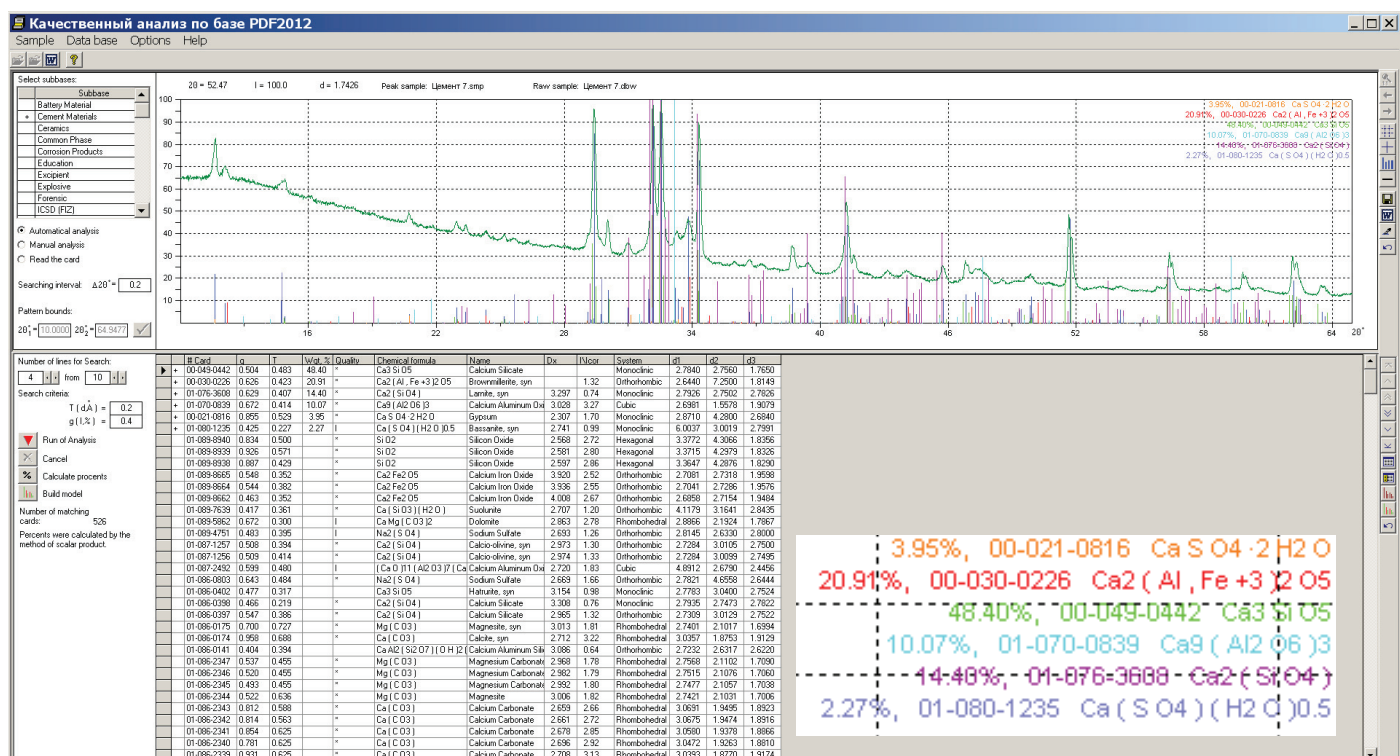
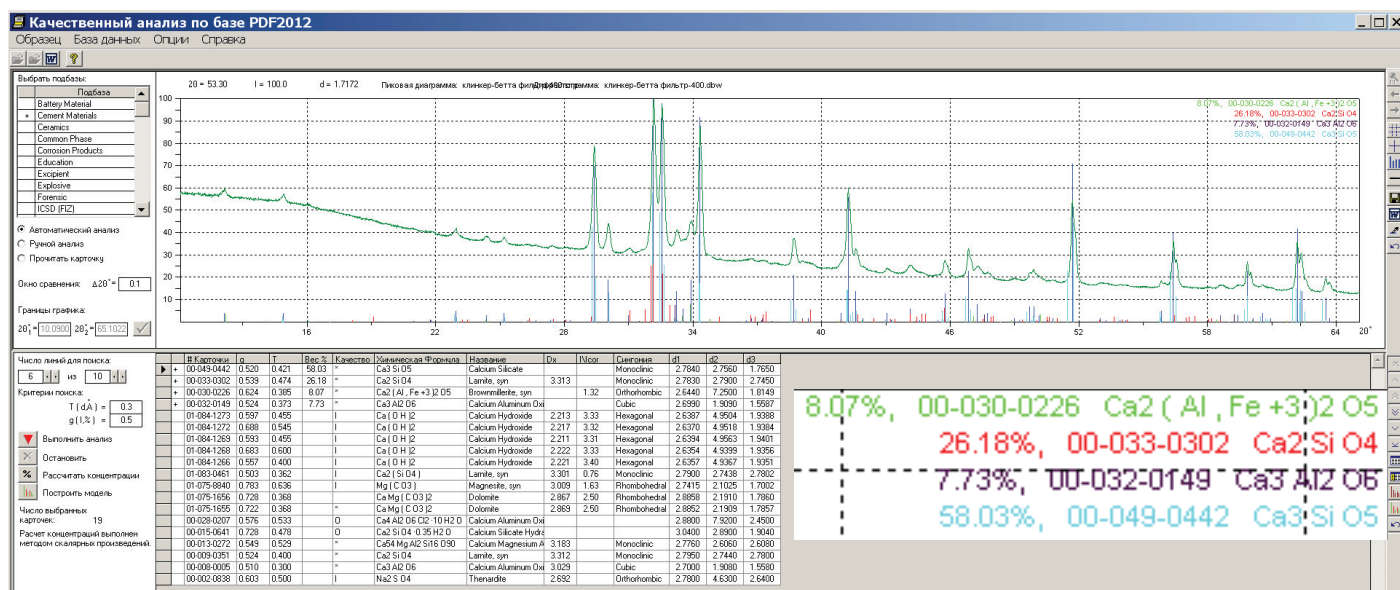
Рис. 3 Диагностика минеральных добавок и нежелательных примесей по рентгенограммам клинкеров и цемента.



Обозначения минералов: А – амфибол; G – гипс, М – майенит, В – бассанит, Q – кварц, FSp – полевые шпаты, D – доломит, С – кальцит, L – известь (оксид кальция).

Рамкой обведены рефлекссы исходного сырья в некондиционном клинкере.

Рис. 4 Качественный и полуколичественный анализ клинкера и цемента.



Отсутствие в базе PDF-2 корундового числа для основного цементного минерала алита не позволяет выполнять корректное количественное определение минерального состава клинкеров и цементов методом корундовых чисел. При расчетах данным методом концентрация алита оказывается заниженной.

Моделирование порошковых рентгенограмм минеральных смесей цементного производства проводили в программе TheorPattern (разработка АО «ИЦ «Буревестник»).

Для проведения расчетов задавали:

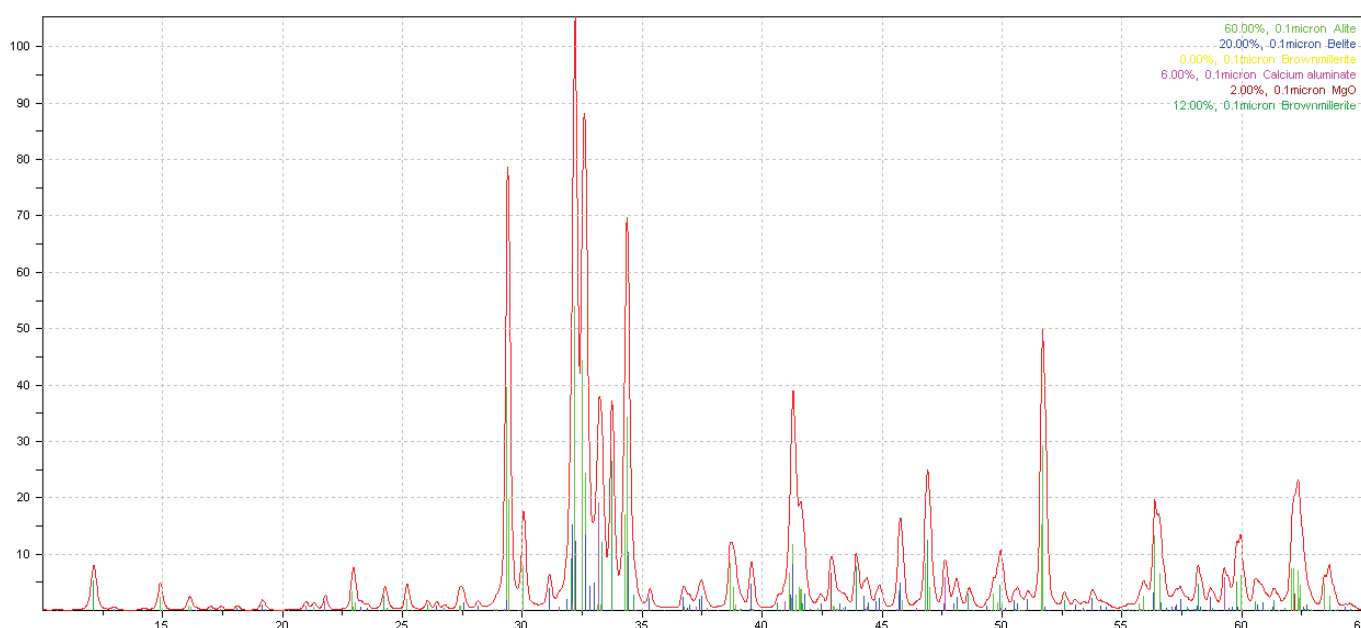
- геометрические характеристики рентгенооптической схемы дифрактометра (радиус, фокус РТ, ширину и расходимость коллимационных щелей, расстояние между коллимирующими элементами, фокусом РТ и приемной щелью детектора и т.д);
- излучение, диапазон углов дифракции, дискретность (шаг сканирования);
- профильную функцию для аппроксимации дифракционных максимумов и функцию фона;
- средний размер ОКР (в микронах) для моделирования степени кристалличности образца;
- координаты атомов, их тепловые параметры и заселенности позиций в кристаллических структурах компонентов, взятые из структурной базы ICSD* в виде CIF**-файлов;
- концентрации фаз в смеси.

Примечания:

*ICSD – Inorganic Crystal Structure Database/Разработчик базы – FZK Karlsruhe;

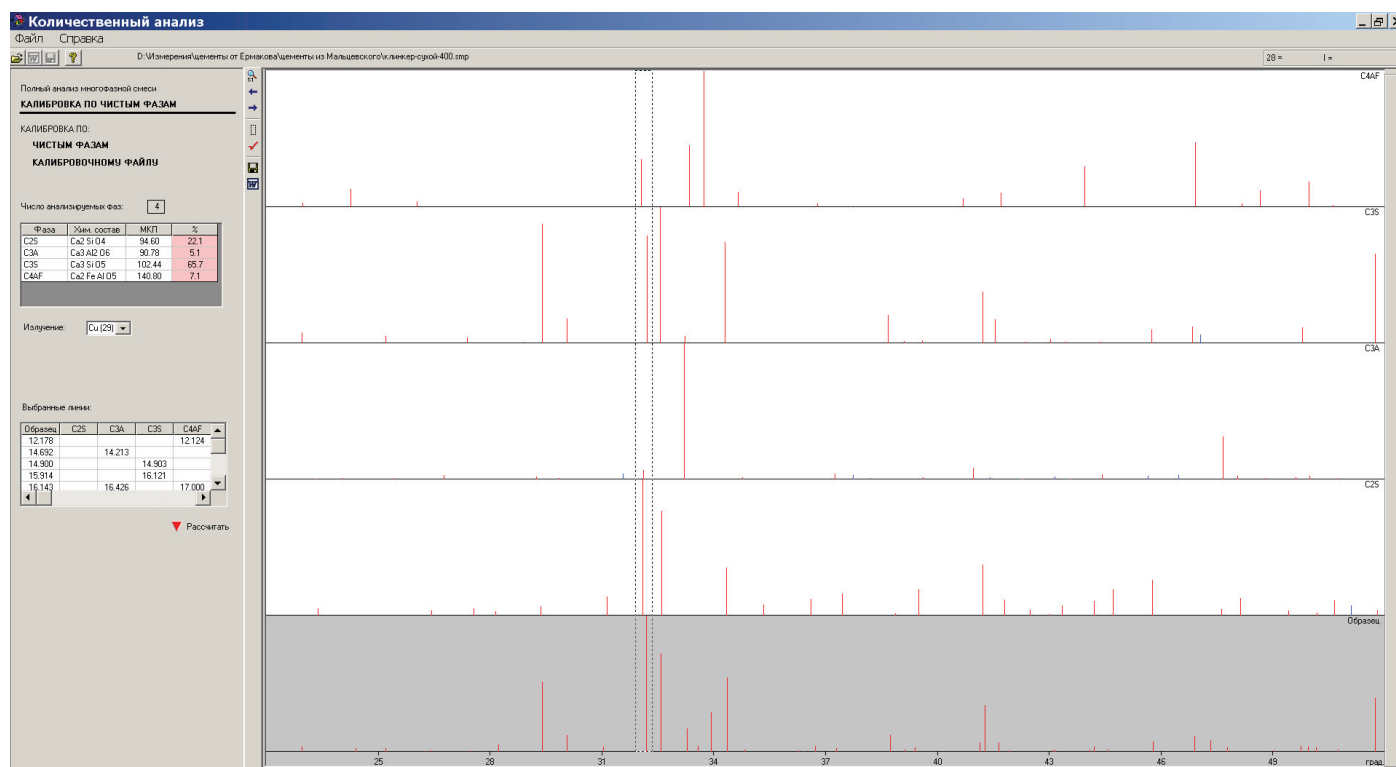
**CIF – Crystallographic Information File.

Рис. 5 Рассчитанная рентгенограмма модельного клинкера, содержащего пять минеральных компонентов со средним размером зерна 0.1 мкм



Количественный фазовый анализ методом калибровки по стандартам проводили в программе Quan (разработка АО «ИЦ «Буревестник») с калибровкой по стандартам. Ввиду отсутствия эталонов чистых фаз порошковые рентгенограммы стандартов рассчитывали в программе TheorPattern (разработка АО «ИЦ «Буревестник») по структурным данным из базы ISCD.

Рис. 6 Количественный фазовый анализ клинкера методом калибровки по стандарта



Количественный фазовый анализ методом Ритвельда проводили в программе Rietveld (разработка АО «ИЦ «Буревестник»). Для расчета рентгенограммы смеси задавали структурные данные компонентов из базы ISCD. Уточняли место нуля, полином фона для всей рентгенограммы, а для каждого компонента отдельно уточняли профили рефлексов, параметры элементарной ячейки, коэффициенты текстуры (при необходимости) и его концентрацию в смеси.

Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты количественного анализа минерального состава образцов цементного производства методом Ритвельда.

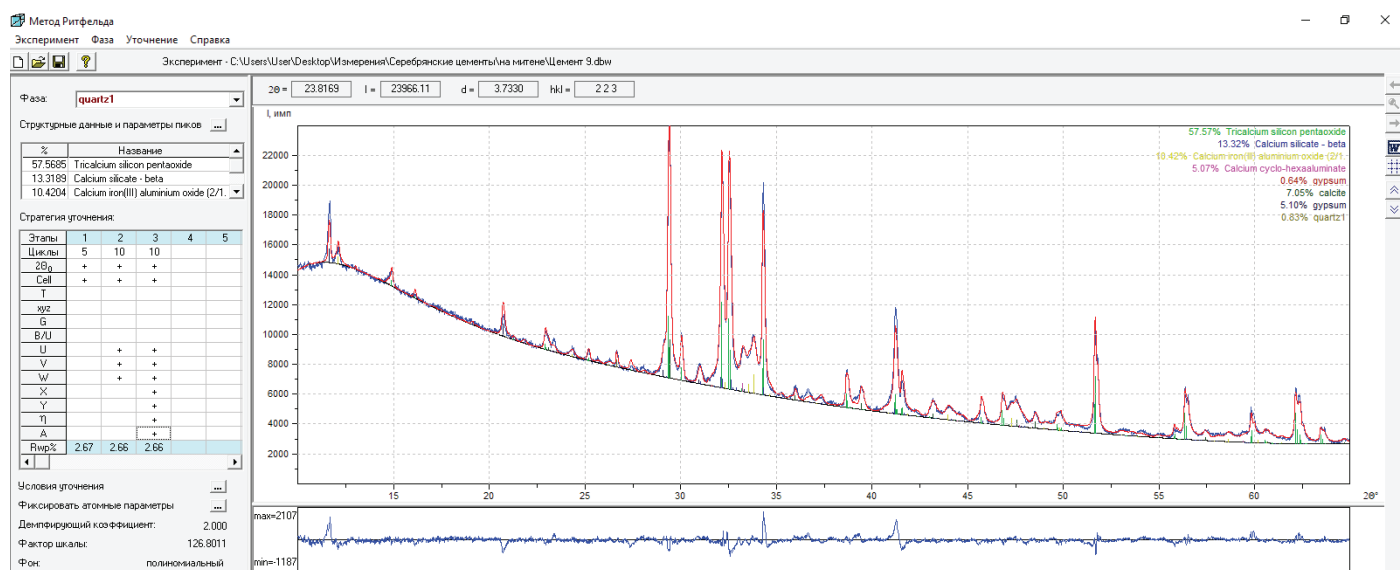
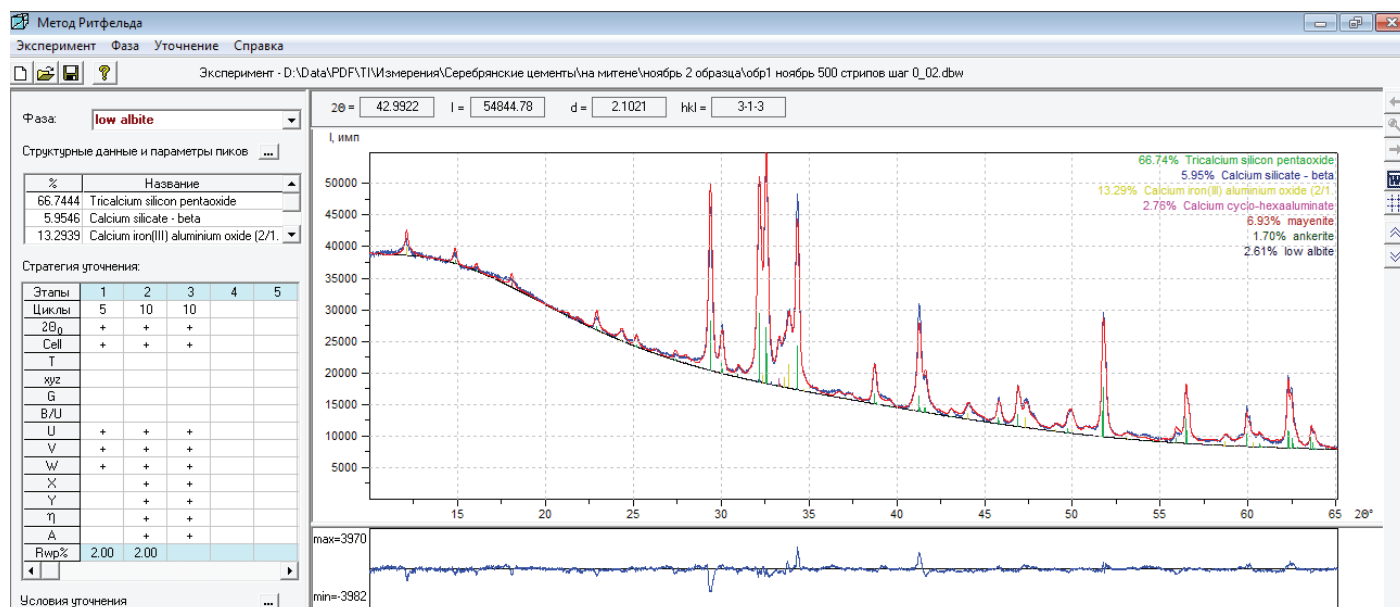
№ обр.	Тип К/Ц*	Концентрация компонентов, масс. %											
		C ₃ S	C ₂ S	C AF	C ₃ A	Гипс	Бас-санит	CaO	Кварц				
1	К	63.5	21	11.5	4.5	-	-		-	-	-	-	-
2	К	65	16.5	12	6.5	-	-		-	-	-	-	-
3	К	66.2	15.3	14.2	4.3	-	-		-	-		-	-
4	К	66.7	6.0	13.3	2.8	-	-	-	-	-	1.7	6.9	2.6
5	К	63.9	15.4	11.6	3.4	-	-	-	-	-	-	4.0	1.6
6	К	80.3	-	11.8	6.0	-	-	1.9	-	-	-	-	-
7	Ц	60.2	14.2	11.9	5.1	4.6	1.4	-	-	2.6	-	-	-
8	Ц	57.7	16.9	9.3	6.7	5.4	0.6	-	-	3.4	-	-	-
9	Ц	57.6	13.3	10.4	5.1	5.1	0.6	-	0.8	7.1	-	-	-

*К – клинкер, Ц – цемент

Таблица 2. Сравнение результатов количественного анализа минерального состава клинкера и цемента различными методами

Клинкер		RIR (кроме алита)	Калибровка по стандартам	Метод Ритвельда
	Алит Ca ₃ SiO ₅	58	65	63.5
	Белит (ларнит) Ca ₂ SiO ₄	26	21.5	22.5
	Браунмиллерит Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	8	7.3	7.5
	Алюминат кальция Ca ₃ Al ₂ O ₆	8	6.2	6.5

Рис. 7 Количественный анализ минерального состава клинкера и цемента методом Ритвельда



Выводы о результатах измерений.

Показана возможность качественного и количественного рентгенофазового анализа образцов цементного производства на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник».

Все исследованные образцы являются поликомпонентными минеральными смесями (Таблица 1), в которых помимо основных четырех цементных минералов присутствуют минеральные добавки и микропримеси.

Обнаружение микропримесей в концентрациях меньше 3 масс. % стало возможным благодаря высокой статистике измерений с позиционно-чувствительным детектором.

Метод корундовых чисел, который является экспрессным, но дает невысокую точность определения содержания компонента (2-3 масс. %), не может быть применен к полуколичественному анализу минералогического состава клинкеров и цементов, поскольку в базе данных PDF-2 отсутствуют данные о корундовом числе для основного компонента алита.

Количественный анализ клинкера был проведен двумя другими широко применяемыми методами – калибровкой по стандарту и полнопрофильным методом Ритвельда. Сравнение полученных результатов приведено в таблице 2. Данные о составе клинкера, полученные разными методами, весьма близки, что позволяет оценить концентрации компонентов в пределах 1 масс.%. Следует отметить, что оба этих метода требуют наличия эталонных данных о каждом компоненте смеси, которые можно получить расчетами по структурным характеристикам. Рекомендуется предварительно проводить расчеты эталонных рентгенограмм компонентов и смесей из них в различных концентрациях для сравнения с экспериментальными данными с целью выбора наиболее надежных структурных данных для проведения дальнейшего анализа.

Технические характеристики дифрактометра ДРОН-8.

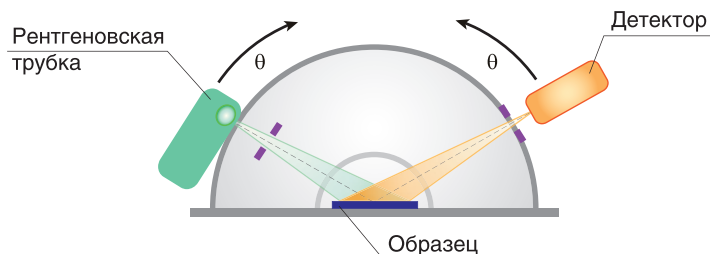
Базовая комплектация

Гониометр

Тип гониометра

вертикальный $\theta-\theta$

Рентгенооптическая схема



Брэгга-Брентано (базовая)

Схема Дебая-Шеррера или параллельно-лучевая геометрия могут быть реализованы с помощью дополнительного оборудования

Радиус R, мм	180 – 250	
Диапазоны углов, град	2θ	от -10 до 165
	θ_F	от -5 до 165
	θ_D	от -5 до 95
Режимы сканирования	пошаговый/непрерывный	
Методы сканирования	$\theta-\theta$, θ , Ω , $2\theta-\Omega$, ψ , $\sin^2\psi$	
Минимальный шаг сканирования, град	0.0005 (0.0001 - опционально)	
Скорость сканирования, град/мин	от 0.1 до 50	
Воспроизводимость, град	± 0.001 (0.0001 - опционально)	
Транспортная скорость, град/мин	600 (2000 - опционально)	

Система регистрации (базовая):

Тип детектора	Сцинтилляционный NaI (TI)
Скорость счета, имп/с	до 500 000

Высоковольтный источник питания:

Мощность, кВт	3
Напряжение, кВ	0-60
Ток, мА	0-80
Стабильность анодного тока и напряжения, %	0,01
Охлаждение	воздушное

Рентгеновская трубка (базовая):

Тип	2,5БСВ-27Cu
Охлаждение	водяное (3 л/мин)
Размер фокуса, мм ²	10 x 1.6

Управляющий персональный компьютер:

Системный блок: процессор INTEL Core i5; ОЗУ от 4096 Mb; жесткий диск от 500 Гб; ОС Windows7 32 или 64 bit; наличие COM-порта; наличие 2-х Ethernet портов. Периферийные устройства: монитор ЖК от 24". Вышеуказанный управляющий ПК тестируется производителем оборудования на совместимость с дифрактометром и является его неотъемлемой частью.

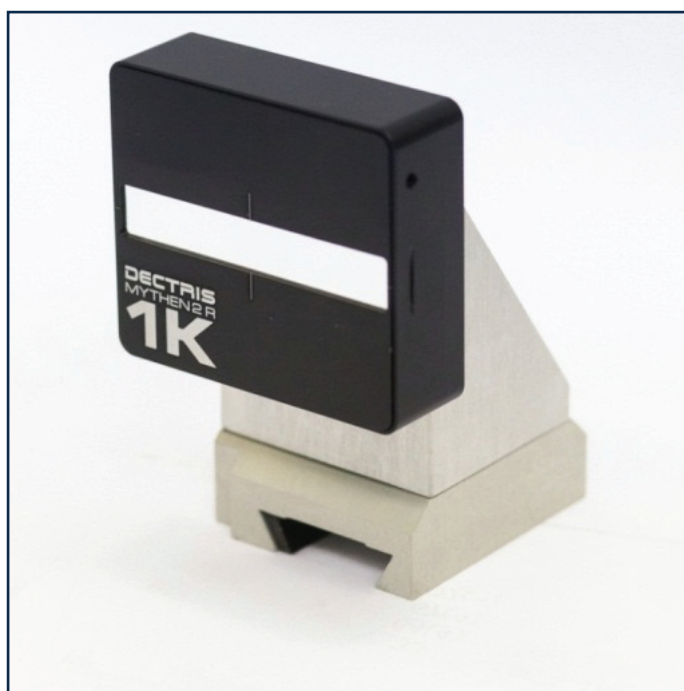
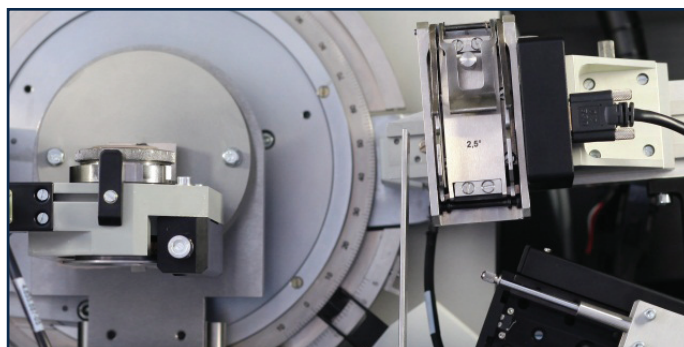
Рекомендуемые опции

Для получения надежных и качественных рентгенодифракционных данных в реальное время и учитывая многокомпонентность минеральных образцов и присутствие микропримесей, а также необходимость измерения рентгенограмм в широком диапазоне углов, рекомендуем оснастить дифрактометр ДРОН-8 системой быстрой регистрации с линейным стриповым позиционно чувствительным детектором Mythen2 R 1K, а также автосменщиком.

Система быстрой регистрации (детектор Mythen2 R 1K)

Линейный стриповый позиционно-чувствительный детектор Mythen2 R 1K (Dectris, Швейцария) с держателем, щелевым устройством и ловушкой первичного пучка.

Система обеспечивает быстродействие аппарата в 100 раз больше, чем с точечным детектором (несколько минут вместо нескольких часов измерений для получения хорошей статистики данных). В систему также входит коллимационная система на дифрагированном пучке и ловушка первичного пучка для обеспечения измерений на ближних углах (с 3 град.). Особенно эффективно использовать СБР для плохо окристаллизованных, быстро разлагающихся объектов или при малых количествах вещества. Незаменима при in situ исследованиях химических реакций и фазовых превращений в сочетании с высоко-и низкотемпературными приставками и при сборе данных для анализа остаточных напряжений.



Сенсор: линейка кремниевых диодов

Размер стрипа: 50 мкм ± 3 мкм

Количество каналов: 1280

Активная область: 8 x 64 мм²

Скорость счета на один канал: > 2 x 10⁵

Диапазон энергий: 5 - 30 кэВ

Эффективность (для 8 кэВ): 96%

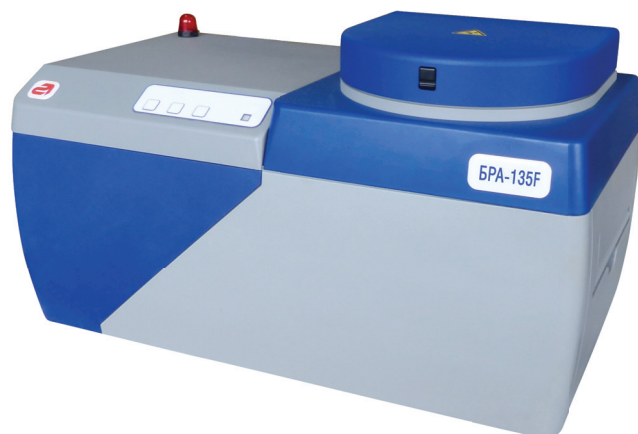
Охлаждение: воздушное

Автосменщик образцов на 6 позиций

- Автосменщик образцов на 6 позиций
- Потоковое измерение порошковых или монолитных образцов
- Диаметр образцов: до 28 мм
- Автоматическая юстировка плоскости образца
- Скорость вращения образца в своей плоскости: до 1 об./сек.



Дополнительное оборудование: рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр БРА-135F с методикой анализа цемента.



Для анализа химического состава продуктов цементного производства, сырья и готовой продукции в настоящее время активно применяются рентгенофлуоресцентные анализаторы. АО «ИЦ «Буревестник» предлагает настольный РФА анализатор БРА-135F, который может быть поставлен в комплекте с методикой: «Цементы и материалы цементного производства. Определение марганца, магния, алюминия, кремния, серы, калия, кальция, титана, железа на энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах».

Методика анализа содержит алгоритмы определения содержания основных компонентов в цементах и материалах цементного производства (клинкерах, сырьевых смесях, песке, известняке и прочих сырьевых материалах) с использованием рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных спектрометров типа БРА.

Методика основана на рекомендациях, приведенных в ГОСТ 5382-91, ISO 29581-2:2010, ГОСТ Р 55410-2013 (ISO 12677:2011). В методике предусматривается способ подготовки проб к анализу методом сплавления. При этом возможны два варианта сплавления: на графитовой подложке (по ГОСТ 5382-91) или сплавление в платиновых тиглях (по ГОСТ Р 55410-2013). Выбор того или иного способа зависит от частоты и количества проводимых анализов.

197350, г. Санкт-Петербург, ул. Летчика Паршина, д.3, строение 1.
www.bourevestnik.ru

Отдел маркетинга, рекламы и продаж:

Тел.: +7 (812) 528-49-79, 326-07-58

E-mail: marketing@bourevestnik.spb.ru

Служба послепродажного обслуживания:

Тел./факс.: +7 (812) 528-82-83

E-mail: quality@bourevestnik.spb.ru

Наши партнеры

Россия

ООО “Рентгеновские Аппараты” (ООО “Ренап”)

телефон: +7(812) 574-55-20 (многоканальный)

e-mail: blyzmm@gmail.com

www.xrayinstruments.com

ООО “Аналитические исследовательские приборы” (АВА-3)

телефон: +7(812) 574-63-03 (многоканальный)

e-mail: ove.spb@mail.ru ; ava3aip@gmail.com

www.ovespb.ru

АО «Невалаб»

телефон: +7 (812) 336-3200

e-mail: info@nevalab.ru

www.nevalab.ru

АО “Химреактивснаб”

телефон: +7 (347) 223-75-12, 292-10-10

e-mail: lav@chemical.ru

www.chemical.ru

ООО “УЕД”

телефон: +7 (960) 283-78-06

e-mail: info@ued-lab.ru

www.difraktometr.ru

Казахстан

ТОО “Elementum”

телефон: +7(727) 2508976, 3296875

e-mail: info@elementum.kz, elementum.kz@mail.ru

www.elementum.kz

ТОО “НПП”X-Ray”

телефон: +7 727 386-64-31

e-mail: info@x-ray.kz; x_ray_llc@mail.ru

www.x-ray.kz

Беларусь

Унитарное предприятие «ПРОФКОН»

телефон: 237-42-11

e-mail: marketing@profcon.by

www.profcon.by